

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP10237116**Publication date:** 1998-09-08**Inventor:** OKAMOTO TOSHIHIKO; CHINAMI MAKOTO;
SAKAGUCHI MASAFUMI; TAKASE JUNJI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C03C27/06; C08F2/48; C09K3/10; C03C27/06;
C08F2/46; C09K3/10; (IPC1-7): C08F2/48; C03C27/06;
C09K3/10**- european:****Application number:** JP19970037674 19970221**Priority number(s):** JP19970037674 19970221**Report a data error here****Abstract of JP10237116**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition, capable of providing a cured product having improved weather-resistant adhesion to various glasses and having high mechanical characteristics (hardness), by making the composition include a saturated hydrocarbon-based polymer having reactive silicon groups and a specify compound therein. **SOLUTION:** This composition contains (A) a saturated hydrocarbon-based polymer, capable of providing a cured product having 2-6kg/cm<2> value of tensile stress at 50% elongation and having silicon-containing groups, having hydroxyl group or a hydrolyzable group bound to silicon group (e.g. an alkoxy group) and cross-linkable by forming a siloxane bond and represented by the formula [R<1> and R<2> are each a 1-20C alkyl, etc.; X is the hydroxyl group or the hydrolyzabl group; (a) is 0, 1, 2 or 3; (b) is 0, 1 or 2; (m) is 0 or 1-19:] (e.g. polyisobutylene) and (B) a photopolymerizable substance having 4 or more functional groups polymerizable by irradiation of light [e.g. (meth)acryloyl groups] in one molecule [e.g. pentaerythritol tetra(meth)acrylate]. The component B is preferably contained in an amount of 0.1-20pts.wt. based on 100pts.wt. component A having 7,000-15,000 molecular weight.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

刊行物 7

【添付書類】



刊行物 7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237116

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) IntCl⁴
C 0 8 F 2/48
C 0 3 C 27/06
C 0 9 K 3/10

識別記号

1 0 1

F I

C 0 8 F 2/48

C 0 3 C 27/06

C 0 9 K 3/10

1 0 1 Z

G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-37674

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月21日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡本 敏彦

神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72) 発明者 千波 誠

神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72) 発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町溝之口2丁目109ジョネ

ハイツ2-A

(72) 発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分として含有する硬化性組成物の各種ガラスに対する耐候接着性を改善するとともに硬化物の機械特性(硬度)を高めること。

【解決手段】 (A) 硬化物の50%引張り応力の値が2~6kgf/cm²である、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個含有する飽和炭化水素系重合体と、(B) 光の照射によって重合しうる官能基を1分子中に4以上有する光重合性物質、を含有する硬化性組成物。

特開平10-237116

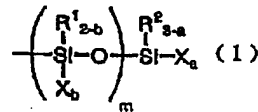
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 硬化物の50%引張り応力の値が2~6 kgf/cm²である、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体と、(B) 光の照射によって重合しうる官能基を1分子中に4以上有する光重合性物質、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基が一般式(1)、

【化1】



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または(R')₃SiO- (R'は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1~19の整数である)で表される基である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 Xがアルコキシ基であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 飽和炭化水素系重合体の数平均分子量が7000~15000であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】 ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基当たりの数平均分子量が4000~7000であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項6】 飽和炭化水素系重合体が、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量%以上有することを特徴とする重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 光重合性物質が、アクリレート類またはメタクリレート類であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (A) 成分100重量部に対して、(B) 成分を0、1~20重量部を含有することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項9】 請求項1から8のいずれかに記載の硬化性組成物を含有することを特徴とする複層ガラス用シー

リング材組成物。

【請求項10】 請求項1から8のいずれかに記載の硬化性組成物を含有することを特徴とする熱線反射ガラス用シーリング材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複層ガラス用および建築用のシーリング材または接着剤等に有用な、耐候接着性および硬化物硬度の改善された硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」という。)を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。このため、複層ガラス用シーリング材や建築用弾性シーリング材等に用いると有効である。

【0003】一方、複層ガラス用シーリング材等のガラス周りに用いるシーリング材には、特に耐候接着性に優れることが求められるが、先述の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、耐候接着性がやや不充分であった。最近、断熱性の高い熱線反射ガラスが多く用いられるようになってきており、この熱線反射ガラスに対する耐候接着性が特に不十分であるという問題があった。

【0004】また、低モジュラス・高伸びを必要とする建築用シーリング材とは異なり、複層ガラス用シーリング材には、ガラスの自重を支えるだけの高モジュラス・高硬度を有することが必要であり、先述の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、機械特性(硬度)が不十分であるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分とする硬化性組成物の各種ガラスに対する耐候接着性を改善するとともに硬化物の機械特性(硬度)を高めることを目的とする。

【0006】

【問題点を解決する為の手段】本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体に特定の化合物を添加することによって、この組成物の硬化性の低下などの悪影響を及ぼさず、各種被着体に対する耐候接着性を改善し、さらに、硬化物物性(硬度など)を高めることができることを見出すことにより前記問題を解決し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明は、(A)硬化物の50

特開平10-237116

(3)

%引張り応力の値が $2 \sim 6 \text{ kgf/cm}^2$ である、反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体と、(B) 光の照射によって重合しうる官能基を1分子中に4以上有する光重合性物質を含有することを特徴とする硬化性組成物に関するものであり、とくに、

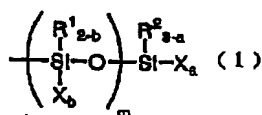
(A) 硬化物の50%引張り応力の値が $2 \sim 6 \text{ kgf/cm}^2$ である、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する、分子量が $7000 \sim 15,000$ である飽和炭化水素系重合体100重量部に対して、(B) 光の照射によって重合しうる官能基を1分子中に4以上有するアクリレート類またはメタクリレート類0.1~20重量部を含有することを特徴とする耐候接着性の改善された硬化性組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレンなどがあげられる。反応性ケイ素基としては、一般式(1)、

【0009】

【化2】



【0010】(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または

$(R^1)_3\text{SiO--}$ (R^1 は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1~19の整数である)で表される基があげられる。

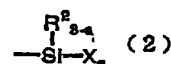
【0011】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0012】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、($a + \Sigma b$)は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸

基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(2)

【0013】

【化3】



【0014】(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。飽和炭化水素系重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、1.1~5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

【0015】反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0016】また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

【0017】イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、

特開平10-237116

(4)

5
ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0018】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

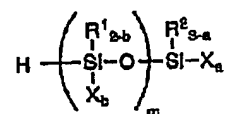
【0019】また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソブレンなどのポリエン化合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくには1%以下の範囲で含有させてもよい。飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は7,000~15,000程度であるのが好ましく、とくに8,000~12,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0020】また、飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体は、反応性ケイ素基当たりの数平均分子量、すなわち、数平均分子量(Mn)と1分子当たりの反応性ケイ素基の数(Fn)の比(Mn/Fn)が4000~7000の範囲内にあるものが好ましい。ベースポリマーの硬化物の5%引張り応力の値は、反応性ケイ素基当たりの数平均分子量、すなわち、架橋点間分子量によっても決定されるからである。反応性ケイ素基当たりの数平均分子量が7000よりも大きい場合には、5%引張り応力の値が2kgf/cm²以上とならないことがあり、反応性ケイ素基当たりの数平均分子量が4000未満の場合には、5%引張り応力の値が6kgf/cm²以下とならないことがある。

6
【0021】つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニフィアール法と呼ばれる重合法(イニフィアールと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式

【0022】

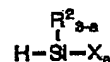
【化4】



10 【0023】(式中、R¹、R²、X、aおよびbは前記と同じである。)で表されるヒドロシラン化合物(この化合物は一般式(1)で表される基に水素原子が結合した化合物である。)、好ましくは、一般式

【0024】

【化5】



20 【0025】(式中、R²、Xおよびaは前記と同じである。)で表されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化反応と呼ばれる付加反応をさせることにより反応性ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。ヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類;ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

30 【0026】このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブ

(5)

7
チレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

【0027】さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

【0028】反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0029】前記水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などのオキシメタル基にした後、一般式(3)：



(式中、Yは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^3 は $-\text{R}^4$ 、 $-\text{R}^4-\text{OCO}-$ または $-\text{R}^4-\text{CO}-$ (R^4 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラリキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}''-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ (R'' は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2価の基がとくに好ましい)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体が製造される。

【0030】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド； NaOH 、 KOH などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(3)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物

8
と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体をうることができる。

【0031】前記一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0032】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。本発明の(A)成分である反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体は、その重合体を硬化させた硬化物の50%引張り応力の値が2~6 kgf/cm²であることが肝要である。ここで、硬化物の50%引張り応力とは次のとおりである。

【0033】すなわち、反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体100部(重量部、以下同じ)に対し、水1部、オクテリ酸スズ3部、ラウリルアミン0.75部を加え、よく混合し脱泡した後、厚さ3mmの型枠に流し込む。このものを23℃で3日間、さらに50℃で4日間養生し、約3mm厚の硬化物シートを得る。このシートよりJIS-K6301に準拠した3号ダンベルを打ち抜き、引張り試験を行う(引張り速度500mm/min)。この際の50%伸びに対する引張り強度を50%引張り応力と定義している。

【0034】本発明においては、反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体のうち、上記50%引張り応力の値が2~6 kgf/cm²のもののみを飽和炭化水素系重合体(A)として使用する。50%引張り応力の値が2 kgf/cm²未満の場合、硬度が不十分となることがあり、6 kgf/cm²をこえる場合、最大伸びの値が小さく脆い硬化物になることがある。

【0035】前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などとくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので湿気遮断性や耐水性がよく、ガラス、ア

(6)

9
ルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を有するとともに、湿気遮断性の低い硬化物になる。さらに、本発明においては、50%引張り応力の値が2~6 kgf/cm²の重合体を使用するために、高モジュラス・高硬度でかつ柔軟なゴム弾性を有する硬化物となる。

【0036】本発明の硬化性組成物中の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の含有率は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がとくに好ましい。本発明の硬化性組成物においては、硬化物硬度をさらに高めるとともに耐候接着性を高めるために、(B)成分として光重合性物質を使用する。この光重合性物質とは、光を照射することによって分子内の二重結合が活性化することにより、重合反応を起こす不飽和基を有する化合物である。この種の物質には有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはこれらを含有する組成物など種々のものが知られており、本発明では市販の任意の物質を使用することができる。(A)成分に(B)成分として光重合性物質を添加した場合、(B)成分は光の照射によって、ガラスなどの被着体との接着面で硬い被膜を形成し得るために、(A)成分の耐候接着性改良剤として作用すると考えられる。しかし、初期の接着強度が低下することはない。

【0037】前記、光重合性物質の感光基(不飽和基)の数が1つしかない単官能の場合には、光重合によって線状のポリマーを形成するに過ぎない。しかし、二つ以上の感光基(不飽和基)を有する多官能性の光重合性物質の場合には、光重合と光架橋が同時に起こるために、網目構造のポリマー分子を形成し、接着界面により硬い被膜を形成し得るために、耐候接着性と機械特性(硬度)が改善される。耐候接着性および機械特性の改善効果は光重合性物質の感光基(不飽和基)の数が多いほど大きく、これらの特性を顕著に改善するためには、官能基の数は4個以上が好ましく、5個以上がさらに好ましい。

【0038】この光重合性物質中に含まれる光重合性不飽和基の代表例としては、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、アセチレン性不飽和基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、シンナモイル基等を挙げることができるが、これらの中でもアクリロイル基またはメタクリロイル基を感光基とする(メタ)アクリレートが、光開始効率が高く入手しやすい等の理由から、より好ましい。なお、本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを総称するものである。

【0039】官能基の数が4個以上の(メタ)アクリレートとしては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を4個以上有するモノマー、オリゴマーあるいはこれらの混合物であって、モノマーの具体例としては、ペンタエ

10

リスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、オリゴマーの具体例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、等の分子量10000以下のオリゴエステルを挙げることができる。

【0040】前記官能基の数が4個以上の光重合性物質は、本発明の組成物に用いた場合、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を含有してなる硬化性組成物の硬度などの硬化物物性と耐候接着性を改善することができる。光重合性物質の配合量は、(A)成分100部に対して0.1~20部が好ましいが、1~10部がさらに好ましく、2~5部配合することがとくに好ましい。配合量が0.1部未満の場合には、硬度などの硬化物物性と耐候接着性の改善効果が十分でないことがあり、20部をこえると該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0041】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、シラノール縮合反応を促進する硬化触媒、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、可塑剤、充填剤、接着性向上剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化水分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。

【0042】このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明の硬化性組成物は、汎用無機ガラス(フロートガラス)などの各種ガラスに用いた場合、著しい耐候接着性改善効果を示すが、熱線反射ガラス用シーリング材組成物として使用した場合には、耐候接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0043】上記熱線反射ガラスとは、ガラス表面に金属膜、金属窒化物膜、金属酸化物膜などを被覆することにより、特定の波長の光を反射または吸収するなどの光学的機能を備えたガラスを示す。本発明の光重合性物質の効果は、前述の各種添加剤が添加された場合も同様に認められる。すなわち、本発明の硬化性組成物が複層ガラス用シーリング材やSSG工法用シーリング材、および、自動車などのダイレクトグレージング用シーリング材に用いられた場合、この光重合性物質の添加により、それらシーリング材の機械特性(硬度など)と耐候接着性を改善することができる。

【0044】

【実施例】つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

特開平10-237116

(7)

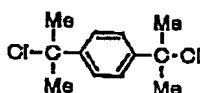
11

【0045】

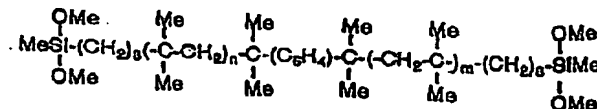
【製造例1】500mlの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）54mlおよびトルエン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）126ml、p-DCC（下記化合物）0.76g（3.28mmol）を加えた。

【0046】

【化6】



【0047】次にイソブチレンモノマー56mlが入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を、三方コックに接続して、重合容器を-70℃のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内的一方から窒素を導*



【0051】こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を300MHz 1H -NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5~7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0~0.1ppm及びメトキシプロトン：3.4~3.5）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。 1H -NMRは、Varian Gemini 300 (300MHz for 1H)を用い、 $CDCl_3$ 中で測定した。

【0052】なお、FT-IRは島津製作所製IR-408、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、 $M_n=17500$ 、 $M_w/M_n=1.14$ 、 F_n （シリル）=1.91であった。（数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数）。

【0053】

【製造例2】添加量をp-DCC 1.16g（5.02mmol）、2-メチルピリジン0.093g（1.0mmol）、アリルトリメチルシラン1.22g（1

12

* 入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0.112g（1.2mmol）を加えた。次に、四塩化チタン1.65ml（15.1mmol）加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン0.89g（7.9mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0048】次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー40gを、n-ヘプタン20mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基] を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で1640 cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。

【0049】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。（下記化合物）

【0050】

【化7】

0.8mmol）に変えた以外は製造例1と同様にして反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を合成した。

【0054】ポリマーの分析値は、 $M_n=11400$ 、 $M_w/M_n=1.23$ 、 F_n （シリル）=1.76であった。

【0055】

【実施例1および比較例1】製造例1および2にて合成したベースポリマーの各分析値より、反応性ケイ素基当たりの数平均分子量、すなわち、数平均分子量（ M_n ）と1分子当たりの反応性ケイ素基数（ F_n ）の比（ M_n/F_n ）を計算した。 M_n/F_n の値を表1に示す。

【0056】次に製造例1および2にて合成したベースポリマーの硬化物の50%引張り応力を測定した。結果を表1に示す。なお50%引張り応力の測定法は先に述べた通り下記の方法による。すなわち、ベースポリマー100部に対し、水1部、オクチル酸スズ3部、ラウリルアミン0.75部を加え、よく混合し脱泡した後、厚さ3mmの型枠に流し込む。このものを23℃で3日間、さらに50℃で4日間養生し、約3mm厚の硬化物シートを得る。このシートよりJIS-K6301に準拠した3号ダンベルを打ち抜き、引張り試験を行った（引張り速度500mm/min）。この際の50%伸度に対

特開平10-237116

(8)

13

する引張り強度を50%引張り応力とした。

【0057】製造例1または2で得られた重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）90部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）30部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名EDS-D10A）100部、タルク（富士タルク工業（株）製、商品名タルクLMR）100部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 6部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤A-187）2部、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤Y-9030）4部、光重合性物質（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM400（ジベンタエリスリト*

14

*ールペンタ及びヘキサアクリレート）を3部加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0058】上記の主剤に硬化触媒（日東化成（株）製、商品名U-220）を110:1の重量比で秤量して充分混練した後、テフロンシートを敷いた型枠に充填し、標準養生（23℃×7日+50℃×7日）した後に得られる寸法12×12×50mmの直方体のサンプルを用いて硬化物硬度の値を測定した。この棒状硬化物の硬度をJIS K 6301-1975規定のスプリング式硬さ試験A形に準じて、島津製作所（株）製島津ゴム硬度計200形を用いて測定した。測定は5点行い、その平均値を表示した。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

No.	用いた重合体	Mn	Mn/Fn	ベースポリマーの50%引張り応力 (kgf/cm ²)	配合組成物の硬化物硬度 (JIS硬度A)
比較例1	製造例1	17500	9160	1.4	22
実施例1	製造例2	11400	8480	2.5	40

【0060】表1に示す通り、Mn（数平均分子量）やMn/Fn（反応性ケイ素基当たりの数平均分子量）の値が大きく50%引張り応力の値が小さい製造例1のベースポリマーを用いた場合には、配合組成物の硬化物硬度の値が小さいために、高モジュラス・高硬度用シーリング材のベースポリマーとしては適さないことがわかる。一方、50%引張り応力の値が2~6kgf/cm²である製造例2のベースポリマーを用いた場合には、硬度の値は大きく、高モジュラス・高硬度用シーリング材のベースポリマーとして適していることがわかる。

【0061】

【実施例2~4および比較例2~4】50%引張り応力の値が2~6kgf/cm²である製造例2で得られた重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）90部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）30部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名EDS-D10A）100部、タルク（富士タルク工業（株）製、商品名タルクLMR）100部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 6部、光安定剤 ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル（三新化学（株）製、商品名サングラントNBC）3部、[2, 2'-チオビス（4-tert-ブチルフェノール）]-n-ブチルアミンニッケル（ACC（株）製、商品名CYASORB UV-1084）3部、酸化防止剤（チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス1010）1部、紫外線吸収剤（チバガイギー（株）製、商品名チヌビン327）1部、光安定剤（三共（株）製、商品名サノールLS-770）1部、 γ -グリシド

キシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤A-187）2部、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤Y-9030）4部、光重合性物質として、トリプロピレングリコールグリコールジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM220）、トリメチロールプロパントリアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM309）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM450）、または、ジベンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM400）を表2に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0062】また、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）10部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）20部、硬化触媒（日東化成（株）製、商品名U-220）4部、カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名CB#30）2.5部をデイスボーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより硬化剤を調整した。

【0063】上記の主剤と硬化剤を12:1の重量比で秤量して充分混練した後、テフロンシートを敷いた型枠に充填し、標準養生（23℃×7日+50℃×7日）した後に得られる寸法12×12×50mmの直方体のサンプルを用いて硬化物硬度の値を測定した。この棒状硬

特開平10-237116

(9)

15

化物の硬度を JIS K 6301-1975 規定のスプリング式硬さ試験 A 形に準じて、島津製作所 (株) 製島津ゴム硬度計 200 形を用いて測定した。測定は 5 点行い、その平均値を表示した。結果を表 2 に示す。

【0064】

【表 2】

No.	光重合性感光性樹脂 (官能基数)	添加 割合	JIS 硬さ A
比較例 2	—	0 部	37
比較例 3	70:10:20M220 (2 官能)	6 部	38
比較例 4	70:10:20M309 (3 官能)	6 部	37
実施例 2	70:10:20M450 (4 官能)	6 部	42
実施例 3	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	9 部	42
実施例 4	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	6 部	43

【0065】表 2 に示す通り、硬化物硬度の値は、官能基の数が 1 分子中に 4 以上有する光重合性物質の添加により改善されることが確認できる。

【0066】

【実施例 5～8 および比較例 5～7】前記の主剤と硬化剤を 12:1 の重量比で秤量して充分混練した後、JISA 5758-1992 規定の引張接着性試験体の作製方法に従って H 型に組んだガラス基材に、配合物中の泡をスパチュラで押しつぶしながら充填し、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、23℃×7 日+50℃×7 日である。H 型引張試験用に用いた基材は、JISA 5758-1992 に準拠したフロートガラス (広苑社製: 日本シーリング材工業会指定、寸法: 3×5×0.5 cm)、TiO₂ をスパッタリングにより *

16

* 表面にコーティングした熱線反射ガラス (セントラル硝子 (株) 製、商品名: SGY-32、寸法: 5×5×0.6 cm)、TiO₂ を表面に熱線着させた熱線反射ガラス (セントラル硝子 (株) 製、商品名: KLS、寸法: 5×5×0.6 cm) である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン (和光純薬製: 特級) で洗浄し、清浄な綿布でふいた。

【0067】上記の方法で作製した H 型引張試験用硬化物を、耐候性試験後に引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより耐候接着性を評価した。引張接着性試験は、JISA 5758-1992 規定の引張接着性試験方法に従って、温度 23℃、湿度 50±10% の恒温室中、引張速度 50 mm/min の条件で、島津オートグラフ AG-2000A を用いて行った。表 1 中の凝集破壊 (CF)・層破壊 (TCF)・界面破壊 (AF) の割合は、引張試験後の破断面を目で見て判断した割合である。耐候性試験は、光源にサンシャインカーボンを用い、ブラックパネル温度を 63℃ に設定したスガ試験機株式会社製サンシャイン・スーパーロングライフ・ウェザーメーター WEL-SUN-HC 中に H 型引張試験用サンプルを入れ、表 3 に示す時間、耐候性試験機 (SWOM) 内で曝露した後に取り出し、H 型引張接着性試験を行った。結果を表 3 に示す。

【0068】参考までに、上記の方法で作製した H 型引張試験用硬化物を用い、耐候性試験を行う前に引張接着性試験を行った結果を表 4 に示す。

【0069】

【表 3】

No.	光重合性感光性樹脂 (官能基数)	添加 割合	被着体	SWOM 曝露時間 (hrs)	50% 引張り応力 (kg/cm ²)	最大 引張り応力 (kg/cm ²)	最大伸び 時の伸び (%)	破壊形態 (%)		
								CF	TCF	AF
比較例 5	—	0 部	フロートガラス	3000	5.9	7.3	73	100	0	0
比較例 6	—	0 部	熱線反射ガラス: SGY-32	3000	5.9	6.4	85	35	0	65
比較例 7	—	0 部	熱線反射ガラス: KLS	500	6.2	6.0	83	0	0	100
実施例 5	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	3 部	フロートガラス	3000	7.3	6.3	88	100	0	0
実施例 6	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	3 部	熱線反射ガラス: SGY-32	3000	7.1	6.5	86	80	0	10
実施例 7	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	3 部	熱線反射ガラス: KLS	500	6.3	6.8	82	70	0	30
実施例 8	70:10:20M400 (5 または 6 官能)	6 部	熱線反射ガラス: KLS	600	6.1	6.1	81	50	0	50

CF: 凝集破壊、TCF: 層破壊、AF: 界面破壊

【0070】

【表 4】

(10)

17

18

No.	光重合性物質 (官能基数)	添加 部数	被着体	50% 引張り応力 (kgf/cm ²)	最大 引張り応力 (kgf/cm ²)	最大荷重 時の伸び (%)	破壊形態 (%)		
							CF	TCF	AF
比較例 5	—	0部	フロートガラス	5.1	5.8	68	97	3	0
比較例 6	—	0部	熱線反射ガラス: SGY-32	5.2	6.8	78	100	0	0
比較例 7	—	0部	熱線反射ガラス: KLS	6.9	7.1	73	100	0	0
実施例 5	7-ヒドロキシM400 (5または6官能)	3部	フロートガラス	5.8	6.3	82	88	2	0
実施例 6	7-ヒドロキシM400 (5または6官能)	3部	熱線反射ガラス: SGY-32	6.8	7.8	82	100	0	0
実施例 7	7-ヒドロキシM400 (5または6官能)	3部	熱線反射ガラス: KLS	7.0	7.2	55	88	2	0
実施例 8	7-ヒドロキシM400 (5または6官能)	6部	熱線反射ガラス: KLS	7.8	8.0	58	100	0	0

CF: 凝集破壊, TCF: 界面破壊, AF: 界面破壊

【0071】表3に示す通り、光重合性物質を添加しない場合（比較例5～7）、被着体として一般的なガラスであるフロートガラスを用いると、SWOM3000時間曝露した後も、100%凝集破壊を示しているが、熱線反射ガラス（SGY-32、KLS）を被着体として用いると、SWOM曝露後の破壊形態は、界面破壊の割合が多くなり、各種ガラスに対して十分な耐侯接着性を有しないことがわかる。しかし、光重合性物質を3部または6部添加した場合（実施例5～8）、各種ガラスに対する耐侯接着性が良く、いずれのガラスを用いても凝集破壊の割合が高くなっていることがわかる。また、50%引張り応力・最大引張り応力・最大荷重時の伸びの値の比較からわかるように、光重合性物質を添加しても硬化物性に悪影響を与えない。このように、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体からなるシーリング材組成物の熱線反射ガラスに対する耐侯接着性は、光重合性物質の添加により改善されることが確認できる。

【0072】以上のように、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有し、硬化物の50%引張り応力の値が2～6kgf/cm²である飽和炭化水素系重合体からなる硬化性組成物のガラス基材に対する耐侯接着性と硬化物硬度は、光の照射によって重合しうる官能基の数が1分子中に4以上有する光重合性物質の添加により改善されることが確認できる。

【0073】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、各種ガラス基材、特に熱線反射ガラスに対する耐侯接着性、および、硬化物硬度を著しく改善することができる。また、本発明の硬化性組成物は、複層ガラス用シーリング材やSSG工法用シーリング材などの、接着面に光が入射する部位に用いられ、高モジュラス・高硬度を必要とする弾性シーラントとして特に有用であり、各種ガラスに対する耐侯接着性と高い機械特性を長期間にわたり保持することができる。